

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12		9267-4F		
7/00	A	7310-4F		
C 2 3 C 18/20	Z			
18/28	A			

請求項の数1(全19頁)

(21)出願番号	特願平5-210225	(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレイション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク(番地なし)
(62)分割の表示	特願平1-302295の分割		
(22)出願日	平成1年(1989)11月22日	(72)発明者	アルフレッド・ビーベック アメリカ合衆国ニューヨーク州ストームビル、シーマンロード、アール・アール・ナンバー1
(43)公開番号	特開平6-322547	(74)代理人	弁理士 合田 潔(外3名)
(43)公開日	平成6年(1994)11月22日		
(31)優先権主張番号	290486		
(32)優先日	1988年12月23日		
(33)優先権主張国	米国(US)		
		審査官 締谷 晶廣	

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 有機重合体物質の結合方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】可逆的方法で電子を輸送することができる有機重合体物質表面のレドツクス部位へ電子を供給する工程と、該表面の2つを向かい合わせる工程とを含む、前記有機重合体物質の2つの表面を結合させる方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ある種の有機重合体物質表面と一緒に結合させることができる重合体物質のコンディショニング方法に関する。

【0002】本発明の適用例として、ある種の有機重合体物質をエッティングを受け易くしつつ(または)その上に無電解メッキ浴から導電性金属をメッキさせることができるようにするためのある種の有機重合体物質のコンディショニング方法がある。

【0003】特に、本発明は、ポリイミドおよびポリエステルのような可逆的な態様で電子およびイオンを輸送することができる有機重合体物質のコンディショニングに関する。本発明の方法は特に電子装置の処理のために有利である。

## 【0004】

【従来の技術】プリント回路カードおよびボードの製造においては、誘電性シート材料が基板として用いられる。基板の主要な表面の一面または両面上に導電性回路パターンが付与される。

【0005】基板上にメッキするためには、基板上に金属をデポジションさせる前に基板は種つけまたは触媒処理されなければならない。かかる目的のために提案されている種々の誘電性材料の中にはポリイミドを含む種々の有機重合体が挙げられる。

【0006】基板を触媒処理するために広く用いられている方法には、塩化第一錫増感溶液およびその上に金属パラジウム粒子層を生成させるための塩化パラジウム活性化剤の使用がある。例えば、誘電性基板の触媒処理の1方法は米国特許第3011920号に例示されるが、この方法は先ず基板をコロイド状金属の溶液で処理することによって基板を増感させ、選択的溶媒による処理を行って増感された誘電性基板上のコロイドから未反応領域を除去し、かつ次に、増感された基板上に金属コーティングを、例えば銅塩と還元剤との溶液から銅を無電解的にデポジションさせることを含む。

【0007】また、例えば米国特許第3009608号中で提案されているように、誘電性基板上へ半コロイド状溶液からパラジウム金属のような“導電化剤（conductor）”型の金属粒子の薄膜をデポジションさせて、導電化された基体（base）上に導電性金属による電気メッキを許容する導電性基体を付与することによって誘電性基板を前処理することができる。

【0008】さらに、非貴金属触媒の基板への付着を増強するため、ある種の物質による基板の処理についての種々の提案がなされている。例えば、米国特許第4301190号は非貴金属触媒の基板への付着を増強するため“吸収調節剤（absorption modifier）”による基板の予備湿潤処理を提案している。“吸収調節剤”としては、ある種の界面活性剤、水和酸化物ゾルおよびある種の錯化剤が提案されている。

【0009】しかし、種々の有機重合体基板、特にポリイミド基板の触媒処理またはシード添加方法は完全に満足なものではなく、最終金属層の基板への付着度の改良は所望されるものより劣っている。

【0010】半導体チップのパッケージングにおいて、ポリイミドフィルムがしばしば基板上に被覆される。例えばチップ取付け用の多重層基板の製造に於いては、1つの配置がその上に金属導体のパターンをデポジションさせたセラミック材料の絶縁性基板であるものを用いる。通常、導体はクロム層、次いで銅層、次いでクロムの被覆層である金属の3層である。金属化されたセラミック基板の上にポリイミドの層またはフィルムを置き、ポリイミド上に導体パターンの第2層が設けられる。

【0011】第2層すなわち2次層上のポリイミドに接触する金属は、例えば本出願の譲受人、インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーションへ譲渡され、参照文献として本明細書に含まれるものとするニア（Nair）らへの米国特許第4386116号に開示されているように銅であることができる。

【0012】しかし、銅とポリイミドとの間の接着は完全には満足でなく、改良の余地があった。特に、銅-ポリイミド界面に問題が起り、銅の線が下層のポリイミド基板から持ち上がり、この担持体（キャリヤ）をしてその所期の目的にとって不適当なものにした。

【0013】従って、銅-ポリイミド界面を含むこの配位が商業的環境で競争できるためには、銅-ポリイミド界面に於ける接着を改良しなければならない。

【0014】もう1つの用途は可撓性回路用の誘電体および（または）回路キャリヤとしての用途であろう。これは金属（ステンレス鋼またはアルミニウムのような）のシート上へポリアミック酸（polyamic acid）を吹付け塗りまたはローラー塗りすることを含みうる。この膜を次に硬化またはイミド化し、完全にまたは実質的に完全に硬化した膜が得られる。ポリイミドをその上に存在させた金属は像形成されるか除去されるかまたはそのまま保持される。このポリイミド上には、蒸着またはスパッタリングのいずれかによるように3層の金属がデポジションされる。これらの導体はクロムまたはニッケル、次いで銅層、次いでクロムまたはニッケル層である。フォトリソグラフィー操作によって、この金属を像形成して回路にする。回路の用途によって、回路の形成前または後のいずれかに、硬化ポリイミドを像形成してもよくあるいはしなくともよい。

【0015】可撓性回路は、自己支持性ポリイミド膜を用い、その上に金属層を真空蒸着、積層または接着する。金属回路パターンは、メッキ用マスクとして作用するかまたは金属層のサブトラクティブエッチング用マスクとして作用するかのいずれかのフォトレジストパターンを用いて構成される。ポリイミド膜内の貫通孔はドリリング、パンチングまたはエッチングによって作ることができる。

【0016】さらに、充分にイミド化されたポリイミド膜を選択的にエッチングして膜内に開口またはバイア（vias）を設けることはポリイミドの種々の用途にとって重要である。例えば、半導体チップのパッケージングに於いては、しばしば基板上へポリアミック酸を被覆し、次に化学的にまたは熱的に硬化させる。

【0017】数多くのこれらの状況下で、異なる金属層間に電気的接続がなされるようにするためにポリイミド層中にバイアを形成する必要がある。相互接続ができるだけ正確であるためには、所望のポリイミドパターンが変形しないように、また他の湿式処理薬品によって侵食されないようにポリイミド膜を完全に硬化させねばならない。

【0018】例えば、チップ取付け用の多重層基板の製造に於いては、上層すなわち第2層の金属化層中の導体の幾らかを下層すなわち第1層の金属化層中上の導体の幾らかに電気的に接続させねばならない。そうするためには、ポリイミドを選択的にエッチングして、上層の金属化層と下層の金属化層との間の金属接続およびチップおよび（または）ボードへの接続を許すようにポリイミド内に所望のバイアを形成しなければならない。

【0019】完全にまたは実質的に完全に硬化したポリイミドの湿式エッチングはヒドラジン水化物、エチレン

ジアミン、または濃苛性溶液のいずれかを用いて達成され得る。これらは危険な化学薬品であり、工業にはできれば避けられるべきである。エチレンジアミンは高度に毒性でありかつ刺激性であり、ヒドラジンは盲目を引き起こしかつ極めて爆発性である。水酸化ナトリウムまたはカリウムの濃溶液は高度に腐食性でありかつひどいやけどを起こす可能性がある。もし用いるならば、これら3つの方法は、安全性が関与するため極度に高価な道具を必要とする。

【0020】従って、危険なまたは爆発性の化学薬品を必要としないで比較的堅牢な、完全または実質的に完全に硬化したポリイミドのエッティング方法を提供することは望ましいことであろう。

#### 【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は別個の接着剤を用いないである種の有機重合体物質と一緒に結合させることを可能にすることに関する。

【0022】また、本発明の適用例として、その上に無電解メッキ浴から金属層をデポジションさせるためにある種の有機重合体物質を処理する方法がある。本発明は金属の重合体物質への増強された接着を提供する。本発明の別の適用例として、これらの有機重合体物質を中性溶媒中で容易にエッティング可能にし、それによって制御が比較的容易でかつ危険な化学薬品が所要でないエッティング方法がある。

#### 【0023】

【課題を解決するための手段】本発明は、可逆的な方法で電子を輸送することができる有機重合体物質の2つの表面と一緒に結合させることに関する。この方法は、結合されるべき両表面の重合体物質のレドックス部位へ電子を供給して物質内に還元された領域を生成させること、および両表面と一緒にし、それによって還元された領域が相互浸透しかつ中間相を形成することを含む。次に、還元された中間相領域を再び酸化して両表面と一緒に結合させる。

【0024】電子は、カソードへ印加される電位が重合体の還元電位に等しいかまたはそれより負である電気化学的回路内のカソードによるか、あるいは好ましくは還元剤の酸化電位が重合体の還元電位に対して負である溶液中の還元剤によって重合体物質のレドックス部位へ供給される。別法では、重合体物質をテトラキス（ジメチルアミノ）エチレンと接触させることによって重合体物質のレドックス部位へ電子を供給することができる。

【0025】本発明によれば、可逆的な方法で電子および対イオンを輸送することができる有機重合体物質の少なくとも1つの表面のコンディショニング方法が提供される。この方法は電解質からの対カチオンの同時吸収を伴って重合体物質のレドックス部位（すなわち還元および酸化をうける部位）へ電子を供給することを含む。

#### 【0026】還元された重合体物質を、次に、有機重合

体物質中に拡散して重合体物質のレドックス部位と接触する金属カチオンを含む溶液と接触状態にすることができる。かかる方法でデポジションされた金属は重合体からの連続的な電子移動を媒介して既にデポジションされている金属の近くにさらに金属をデポジションさせることができる。それによって、レドックス部位はエネルギー的に電子を受けとるようになっているカチオンへ電子を移動させ、それによってカチオンをゼロ酸化状態の金属原子へ還元する。次に、このゼロ酸化状態の金属上へ無電解メッキ浴から第2の金属をデポジションさせる。電子は、カソードへ印加される電位が重合体の還元電位に等しいかそのマイナスである電気化学的回路内のカソードによるか、あるいは好ましくは還元剤の酸化電位が重合体の還元電位に対して負である溶液中の還元剤によるかのいずれかによってレドックス部位へ供給される。別法では、重合体物質をテトラキス（ジメチルアミノ）エチレンと接触させることによって重合体物質のレドックス部位へ電子を供給することができる。還元剤は荷電形であってもあるいは中性形であってもよい。重合体は、その還元電位が金属イオンの還元電位に対して負である化学的官能性を有していなければならぬ。

【0027】本発明は、有機重合体物質が可逆的な方法で電子を輸送することができる有機物質のエッティング方法も提供できる。この方法は重合体物質のレドックス部位へ電子を供給することおよび次に重合体物質をその還元された形で中性有機溶媒に溶解することを含む。電子は、カソードへ印加される電位が重合体の還元電位に等しいかまたはそれより負である電気化学的回路内のカソードによるか、あるいは好ましくは還元剤の酸化電位が重合体の還元電位に対して負である溶液中の還元剤によって重合体物質のレドックス部位へ供給される。次に、重合体物質を中性有機溶媒で溶解する。別法では、重合体物質をテトラキス（ジメチルアミノ）エチレンと接触させることによって重合体物質のレドックス部位へ電子を供給することができる。

#### 【0028】

【実施例】本発明に従って処理される有機重合体物質は可逆的な方法で電子を輸送することができなければならない。特に、かかる重合体としては、ポリイミド、ポリキシリルビオロゲンのようなポリビオロゲン、ポリフタロシアニン、ビニルピリジン含有重合体、ポリアミド、ポリスルホン、PCT国際公告報第W083/02368号に記載されているある種のポリキノリン、ポリアセチレン、ポリテレフタレートのようなポリエステルが挙げられ、好ましくはポリイミドである。ポリイミドは、それらが電子装置およびパッケージングの提供における使用が延びている点およびそれらが広く入手可能である点で好ましい。ポリイミドに関する種々の電気化学的性質はマズール（Mazur）の米国特許第4512855号；ハウシャルター（Haushalter）ら、

シン・ソリッド・フィルムズ (Thin Solid Films)”, 102, 161 (1983); マズール (Mazur) ら、 “芳香族ポリイミドの電気化学(Electrochemistry of Aromatic Polyimides)”, ジャーナル・エレクトロケミカル・ソサエティ (Journal Electrochemical Society)、エレクトロケミカル・サイエンス・アンド・テクノロジー (Electro-chemical Science and Technology), 346~353頁、1987年2月号; マズール (Mazur) ら、 “金属中間層の電気化学的成長およびポリイミドフィルム (Electrochemical Growth of Metal Interlayers and Polyimide Films)”, ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (Journal of Physical Chemistry), 1986, 90, 1365~1372頁中で論じられている。

【0029】 “可逆的な”とは、重合体がその能力を限定する変化を受けることなく一定の速度で別の物質または化学種に対し電子を受容および供与することができる能力を意味する。電子は重合体のレドックス電位によって決まる電気化学的電位を特徴としており、この電位は、また、次にデポジションされるべき金属イオンの還元電位に対して負である。従って、重合体はレドックス電位が金属イオンの還元電位に対して負である化学的官能基を有していかなければならない。かかる官能基の例としては、ベンゾキノン基、芳香族ニトロ基、芳香族カルボニル基、芳香族エステル基、スルホン、Ru(II)トリス(2,2'-ビピリジル)、N-アルキルピリジニウム、および他の電気的活性官能基が挙げられる。上述のような基はその還元電位が還元された電気的活性重合体の酸化電位よりも正である金属イオンと相容性である。

【0030】さらに、重合体官能基は可逆的にレドックス活性でなければならない。すなわち迅速に電子を受容および供与する能力がありかつ競合性、不可逆的化学変

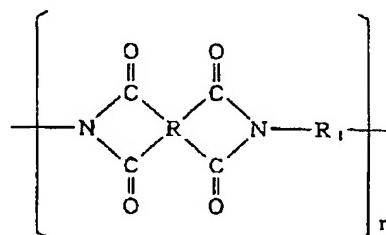
化がない。この可逆性は、酸素または潜在的プロトン供与体を排除する等の注意を必要とすることもある。重合体は、また、重合体中へ電解質イオンを拡散できるように、膨潤または吸収によって充分に溶媒を取り込むことができなければならない。

【0031】好ましくは、重合体は重合体の膜が電解質溶液中で機械的一体性を保つのに十分な分子量を有していないなければならない。所要な分子量は重合体の構造および溶媒に依存し、一般には5,000~10,000ダルトンより大きくなければならない。

【0032】本発明によって処理することができるポリイミドとしては、未改質ポリイミド、ならびにポリエスチルイミド、ポリアミド-イミドエスチル、ポリアミド-イミド、ポリシロキサン-イミドのような改質ポリイミド、ならびに他の混合ポリイミドが挙げられる。これらは先行技術においてよく知られており、詳細に説明する必要はない。

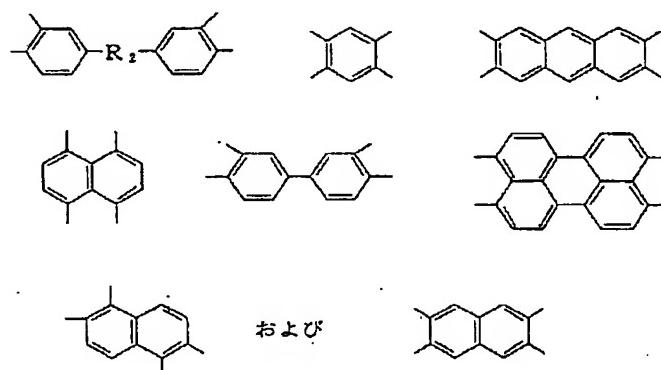
【0033】一般に、ポリイミドは下記の反覆単位を含む。

#### 【化1】



上記反覆単位中、nは通常約10,000~約100,000の分子量を与えるための反覆単位の数を示す整数である。Rは

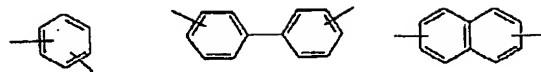
#### 【化2】



からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の有機基であり、R<sub>2</sub>は1~4個の炭素原子を有する2価の脂肪族炭化水素基およびカルボニル、オキシ、スルホ、スルフィド、エーテル、シロキサン、ホスフインオキシド、

ヘキサフルオロイソプロピリデンおよびスルホニル基からなる群から選ばれかつR<sub>1</sub>は脂肪族有機基からなる群からまたは

#### 【化3】



(ここでR<sub>3</sub>はR<sub>2</sub>、シリコ、およびアミノ基からなる群から選ばれる2価の有機基である)で示される群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である。2種以上のRおよび(または)R<sub>1</sub>基、特にアミド基含有R<sub>1</sub>の多重シリーズを含む重合体を用いることができる。

【0034】ポリイミドは、種々の供給業者から、a)ポリアミック酸前駆体の溶液として〔例えばデュポンバイラリン(DuPont Pyralin登録商標)〕; b)予備イミド化ポリイミドフィルムとして〔例えばデュポンカプトン(DuPont Kapton登録商標)フィルム〕; またはc)予備イミド化粉末〔例えばチバーガイギーマトリミド(Ciba-Geigy Matrimid)5218登録商標〕または溶液〔例えばチバーガイギープロビミド(Ciba-Geigy Probimide)〕としての3つの形のうちの1つの形で市販されている。市販のポリイミドの化学には上に挙げた成分の多くの例が含まれるが、本発明に従って用いるための好ましい重合体は単量体ピロメリト酸ジアンヒドリド(PMDA)およびオキシジアニリン(ODA、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとも呼ばれる)に基づいている。本発明に従って用いるための他の好ましい重合体はベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド(BTDA)およびODAおよび(または)1,3-フェニレンジアミンの重合体並びに3,3'-ビフェニレンテトラカルボン酸(BPDA)および1,4-フェニレンジアミン(PDA)の重合体である。PMDA-ODAに基づくポリイミドフィルムはアライド・コーポレーション(Allied Corporation)からアピカル(Apical登録商標)の商品名で、又、デュポン(DuPont)からカプトン(kapton登録商標)の商品名で市販されている。BPDA-PDAに基づくフィルムはウベ・コーポレーション(Ube Corporation)からウビレックス(Uplex登録商標)として、又、ヒタチ・ケミカル・カンパニー(Hitachi Chemical Company)からPIQ-L100

として市販されている。本発明に従って有用なポリイミドの他の商品名には、ロジャーズ・コーポレーション(Rogers Corporation)からのデュリミド(Du-ri-mide登録商標)およびPI-2525およびPI-2566を含むデュポンバイラリン(DuPont Pyralin登録商標)シリーズが挙げられる。ウビレックス(Uplex登録商標)ポリイミドはカプトン(Kapton登録商標)ポリイミドよりも高い熱および寸法安定性を有するが、かかるポリイミドでは有効な湿式エッチング法が無いので集積回路パッケージングに広く用いられてはいない。

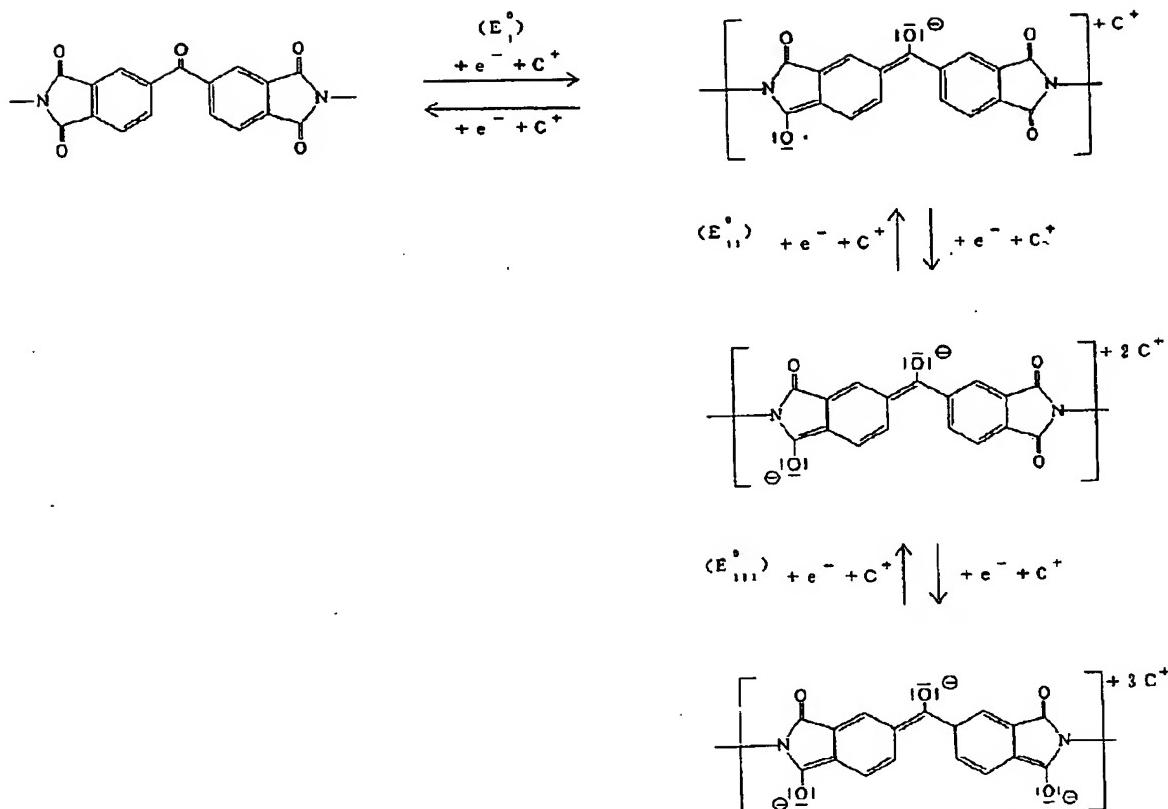
【0035】本発明に従って処理される適当なポリエステルの例はマイラ(Mylar登録商標)のようなポリエチレンテレフタレートポリエステルである。この物質は電子写真およびパッケージングに広く用いられている。

【0036】本発明はこれらのポリイミドおよび他のエッチングしにくい完全にイミド化されたポリイミドをエッチングすることができる。

【0037】電子は、重合体の還元電位に等しいかまたはマイナスの電位を電気化学的回路内のカソードに印加するか、あるいは好ましくは溶液中の還元剤によって供給される。還元剤の酸化電位は重合体の還元電位に対して負でなければならない。

【0038】本発明の理解を容易にするため、特にポリイミドを参照して本発明の方法の詳細を論ずる。ポリイミドに関しては、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジイミド官能基についての下記反応スキーム(スキーム中、e<sup>-</sup>は電子であり、C<sup>+</sup>対カチオンである)で示すように、重合体のビス-イミド官能基をラジカルアニオンへ還元(1個の電子で)し、あるいはジアニオンすなわちジラジカルジアニオンへ還元(2個の電子で)し、あるいはラジカルトリアニオンへ還元(3個の電子で)することができる。

#### 【化4】



【0039】本発明の好ましい態様によれば、重合体の還元電位に対して負の酸化電位を有する還元剤によって還元は達成される。ポリイミドに関しては、ベンジルアニオン、アントラキノンアニオン、ベンゾフェノンアニオン、ベンゾイルジアニオン、ナトリウムナフタレンド、N, N'-ジ-n-ブチルピロメリトイミドのアニオンを、また例えれば液体アンモニア中で生成される溶媒和された電子さえをも還元剤として用いることができる。

【0040】還元剤はそれ自体還元剤であってもよく、あるいは電気化学的手段などによってその場で生成されるものであってもよい。還元剤はベンゾインとカリウムtert-ブトキシドとの反応によるような化学反応によって生成されてもよく、あるいはテトラキス(ジメチルアミノ)エチレンのような強い電子供与能を有する化合物であってもよい。

【0041】電気化学的に還元されて化学的還元剤を与えることができる適当な有機化合物の例としては、これらに限定されるものではないが、下記の群の化合物が挙げられる。不飽和芳香族炭化水素(例えはアントラセン)、アルデヒドおよびケトン(例えはベンズアルデヒド、ジベンゾイルメタン)、イミド(例えはN-n-ブチルフタルイミド、N, N'-ジ-n-ブチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジイミド)、カルボジイミド[例えはビス-(p-クロロフェ

ニルカルボジイミド)]芳香族複素環式窒素化合物(例えは9、10-ジアザフェナントレン)、アンヒドリド(例えは1、8-ナフタル酸アンヒドリド、3, 3'4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド)、キノン(例えは9、10-アントラキノン)、第四級芳香族窒素化合物(例えは臭化1-エチルピリジニウム)、アゾメチン(例えはN-p-ジフェニルベンザルイミン)、インモニウム塩(例えはN-エチル-N-メチルベンゾフェノンインモニウム塩)、アゾ化合物(例えは4, 4'-アゾビフェニル)、アミンオキシド(例えはアクリジンN-オキシド)、ニトロおよびニトロソ化合物(例えは2-t-ブチルニトロベンゼン)、および有機金属化合物[例えはヨウ化ジビフェニルクロム(I)]。

【0042】還元されて本発明の実施に適した化学的還元剤を与えることができる特殊な化合物の例はベンジル、9-フルオレノン、ベンゾフェンおよびアントラセンである。これらの化合物は、これらをアノードおよびカソードを含む電気化学的槽(セル)へ導入しつつに電圧を印加することによって還元することができる。

【0043】これらの化合物は電気化学的にまたはバルク電気分解によって還元される。典型的には、焼結ガラスディスクまたは8 μm未満の多孔度を有するフリットで隔壁が隔離されている2隔壁セルを用いて還元を行う。隔壁の隔壁には塩橋または半透膜も使用することが

できる。作動隔室は白金、水銀またはステンレス鋼のような金属で構成されるカソード電極を収容している。アノード電極は白金、炭素またはステンレス鋼で構成される。定電圧操作のために、作動隔室内に適当な参照電圧を置く（例えばAg / 0.1M AgNO<sub>3</sub>）。導入管と一方向弁とを用いてN<sub>2</sub>またはアルゴンのような不活性ガスでセルをバージしてもよく、あるいは不活性雰囲気下でグローブボックス中で操作を行ってもよい。

【0044】還元剤の電気化学的生成は定電流式、定電圧式または電圧制御式電気分解によって達成される。典型的には、定電流還元のための電流密度は0.1～2mA/cm<sup>2</sup>である。定電圧方式では、典型的には、同じ参考電極に対して測定するとき有機化合物の還元電位よりもマイナスである（例えば-50mVまたはそれ以上）電圧をカソードへかけることによって還元は行われる。

【0045】カリウムtert-ブロキシドのような化合物は芳香族ケトンおよびアルコールと反応してアニオン種を生成することができる。例えば、カリウムtert-ブロキシドはベンゾインと反応してベンゾインジアニオンを生成する。

【0046】さらに、重合体を還元するために用いられる組成物は、溶液中に、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、アルカリ金属、アリール-アルキルアンモニウム、アリール-アルキルホスホニウム、またはキレート化金属の群の1種の1員をカチオニンとして含む支持電解質、好ましくは支持電解質塩を含む。好ましいテトラアルキルアンモニウム基はテトラブチルアンモニウムであるが、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ベンチル、ヘキシル、またはこれらの混合アルキルである他のテトラアルキルアンモニウムも所望ならば使用することができる。典型的なアリール基の1例はフェニルであり、アリール-アルキルアンモニウムの1例はベンジルトリブチルアンモニウムである。キレート化金属カチオニンの1例はカリウム18-クラウン-6である。支持電解質塩は、好ましくはテトラフルオロ硼酸塩、ヘキサフルオロ磷酸塩、アリールスルホン酸塩、過塩素酸塩、あるいは臭化物またはヨウ化物のようなハロゲン化物の1種をアニオンとして含む。

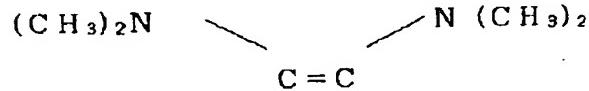
【0047】電解質溶液は好ましくは中性溶媒で構成される。本発明に用いるために適当な中性溶媒としては、これらに限定されるものではないが、ニトリルおよびニトロ化合物（例えばアセトニトリル、ベンゼンニトリル、ニトロメタン）、アミドおよび環式アミド化合物（例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、エステル、環式エステル、およびエーテル化合物（例えばブロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブ

チロラクトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル）、オキシドおよびスルホ化合物（例えばジメチルスルホキシド、アセトン、液体二酸化硫黄、スルホラン、ジメチルスルホン）が挙げられる。

【0048】本発明によって電気化学的に生成される還元剤は典型的には中性有機分子である。この分子は電気化学的にチャージされ、それによって重合体へ電子を移動させ、重合体を還元する。この電子移動が起こると、還元剤自身は中性状態へ戻る。これは、重合体と共に残るアニオンをもたらしたり、あるいは間に挿入されるジントル（Zint1）錯体のような還元剤とは著しく異なっている。

【0049】本発明によると、重合体物質をテトラキス（ジメチルアミノ）エチレンと接触させることによって電子を供給することができることも発見された。テトラキス（ジメチルアミノ）エチレン（TKDE）は式

#### 【化5】



$(\text{CH}_3)_2\text{N}$   $\text{---}$   $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  で示される。TKDEはそのまで用いることができ、あるいは上に挙げた中性溶媒を含む有機溶媒と共に溶液で用いることができる。水およびメタノール、エタノール、およびエチレングリコールを含むアルコールのようなプロトン溶媒は、アルカリ性にする（例えば塩基の添加）ことを条件として用いられることができる。TKDEは重合体物質の部位を例えばラジカルアニオン形へ還元するが、TKDEは同時にカチオン形へ酸化される。TKDEカチオンは対イオン種として、重合体全体にわたって電気的中性を保つために重合体へ与えられる電荷とバランスする働きがある。酸化されたTKDE（カチオン）は、次に、例えば還元的電気分解によって中性TKDEへ再生させることができる。TKDEはその還元剤機能に加えて、溶媒および対イオン種として働くことができる。

【0050】重合体物質のレドックス部位への電子の供給は電気化学的手段を用いても行うことができる。特に、この方法はマイナスのバイアスをかけたときに回路内でカソードとして作用する金属電極上へ重合体を供給することを必要とする。

【0051】本発明に従ってこの特別な方法を実施するための典型的な装置を図1に示すが、詳細は米国特許第4512855号に記載されているので参照されたい。

【0052】電極と重合体膜との組み合せを次に中性溶媒中の電解質溶液へ浸漬する。

【0053】さらに、重合体を還元するために用いられる組成物は、テトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、アルカリ金属、アリール-アルキル

アンモニウム、アリールーアルキルホスホニウムまたはキレート化金属の群の1種からの1員をカチオンとして含む支持電解質、好ましくは支持電解質塩を溶液中に含む。好ましいテトラアルキルアンモニウム基はテトラブチルアンモニウムであるが、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ペンチル、ヘキシルまたはこれらの混合アルキルである他のテトラアルキルアンモニウムも所望ならば使用することができる。典型的なアリール基の1例はフェニルであり、アリールーアルキルアンモニウムの1例はベンジルトリブチルアンモニウムである。キレート化金属カチオンの1例はカリウム18-クラウン-6である。支持電解質塩は好ましくは下記のテトラフルオロ硼酸塩、ヘキサフルオロ磷酸塩、アリールスルホン酸塩、過塩素酸塩、または臭化物またはヨウ化物のようなハロゲン化物の1種をアニオンとして含む。

【0054】電解質溶液は好ましくは中性溶媒溶液である。本発明に用いるのに適した中性溶媒としては、これらに限定されるものではないが、下記の物：ニトリルお

	$E^\circ$
PMDA-ODA [カプトン (Kapton登録商標)]	-0. 78
BPDA-PDA [ウピレックス (Uplex登録商標)]	-1. 34
BTDA-DAP <sup>1</sup> [XU-218登録商標]	-1. 04
BTDA-APB <sup>3</sup> [テルミド (Thermid登録商標)]	-0. 96
NTDA-ODA <sup>2</sup>	-0. 64

【0057】 $E^\circ$  は標準カロメル電極に対して参照され、0.1Mテトラフルオロ硼酸テトラブチルアンモニウムのアセトニトリル溶液中のサイクリックボルタンメトリーによって測定される。<sup>1</sup> BTDA-DAP<sup>1</sup> はチバーガイギー (Ciba-Geigy) からXU-218登録商標の商品名で市販されている<sup>3</sup>, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリドージアミノ-1, 3, 3-トリメチル-1-フェニルイソダンである。<sup>2</sup> NTDA-ODAは1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド-4, 4'-オキシジアニリンである。<sup>3</sup> BTDA-APB<sup>3</sup> はナショナル・スター・チ・アンド・ケミカル・カンパニー (National Starch and Chemical Company) からテルミド (Thermid登録商標) の商品名で市販されている<sup>3</sup>, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド-1, 3-ビースー (2-アミノフェノキシ) ベンゼンである。

【0058】本発明は、このように表面処理、すなわちレドックス部位に電子を供給された重合体物質と一緒に結合することができる。例えば、多くの用途にとって重要な関心事はポリイミド層間の接着である。このことはポリイミド-ポリイミドの接着がこれらの物質が化学的に不活性かつ不反応性であるため乏しいので特に困難な問題である。汚染物質が割れ目に沿って導入され、装位置の早期破損を生ずる可能性があるので、界面にもポイ

およびニトロ化合物（例えばアセトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン）、アミドおよび環式アミド化合物（例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド）、エステル、環式エステルおよびエーテル化合物（例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル）、オキシドおよびスルホ化合物（例えばジメチルスルホキシド、アセトン、液体二酸化硫黄、スルホラン、ジメチルスルホン）が挙げられる。

【0055】電気回路内のカソードによって電子を重合体膜へ供給する場合には、カソードへかける電圧は重合体の還元電位に等しいかそれマイナスでなければならない。その典型的な値を下に示す。

【0056】種々のポリイミドの第1電子還元電位 $E^\circ$ を次に示す。

	$E^\circ$
PMDA-ODA [カプトン (Kapton登録商標)]	-0. 78
BPDA-PDA [ウピレックス (Uplex登録商標)]	-1. 34
BTDA-DAP <sup>1</sup> [XU-218登録商標]	-1. 04
BTDA-APB <sup>3</sup> [テルミド (Thermid登録商標)]	-0. 96
NTDA-ODA <sup>2</sup>	-0. 64

ドがあつてはならない。

【0059】本発明は物質間の明瞭な界面を作ることなく2個の重合体物質を結合する。特に、本発明の方法は両方の表面の重合体のレドックス部位へ電子を供給してレドックス部位に還元領域を生成することを含む。有機重合体物質は可逆的な方法で電子を輸送する能力がある。1例として、相隣るポリイミド表面は還元されて重合体のアニオン形を生成する。

【0060】アニオン形のポリイミドは可溶性であり、還元状態で溶解するが、ポリイミドを残す。還元形で両表面は互いに溶解し、重合体の鎖を相互浸透させる。

【0061】処理された表面を、おのおのの還元された領域を互いに隣接させて、還元された領域を含む表面と一緒に積層またはプレスするなどによって接触させる。還元された領域は相互浸透することができ、中間相を形成する。還元されたポリイミドは還元工程中に存在する溶媒中で重合体マトリックスから溶解または解離することが観察された。ポリイミドの場合には、還元後、ポリイミドはイミド化形で溶解される（すなわち、ポリイミドは本質的にそのままであり、ポリイミドとして存在し、ポリアミック酸または開環構造にはならない）。この条件は両方の還元された表面の相互浸透を可能にする。一度、ポリイミド表面が中間相領域へ入ってしまうと、還元された重合体の酸化によってポリイミドは不溶性となり、ポリイミド同士が一緒に融着する。残留溶媒

は高温および減圧で蒸発させることができる。捕獲された対イオンは不活性であり、構造が使用中に遭遇する可能性のある湿った環境下でポリイミドマトリックス内を移動しない。ここに開示した方法がポリイミド構造の化学的転化または反応より有利なのは、直接の電子移動によってもとのポリイミド状態が再生されるので、接合後のポリイミドの化学反応は所要でないということである。

【0062】平行プロセス技術によって製造される薄膜構造においてはポリイミド-ポリイミドの接着は特に重要である。平行プロセス計画では、回路状ポリイミド層で構成された薄膜構造を積重ね（または相互連結）してマルチレベル配線構造を与える。マルチレベル構造は1つのレベルのポリイミドが別のレベルのポリイミドと接触する大面積をもたらす。従ってポリイミド/ポリイミド界面が構造的に堅固であることが重要となり得る。

【0063】ポリイミド層間の接着はエポキシまたはアクリルをベースとする接着剤のような接着剤の使用によって達成され得る。しかし、接着剤の使用は追加の物質および層を導入する。さらに、ほとんどの接着剤は硬化中に溶剤および他の物質を放出する。1つの別法はポリイミド重合体構造の表面を改質して高度に反応性またはエネルギーの高い結合部位を与える方法である。しかし、ポリイミドの化学的転化はポリイミドの物理的/誘電的性質の変化をもたらす可能性がある。この接合はポリイミドの中間相領域をもたらし、2つの隣接ポリイミド層のバルク間の連続的な転位を与える。この方法は界面を導入することができなく、また接着剤を必要としないで、ポリイミドの化学的性質を変化させる。

【0064】還元剤によって還元された後のポリイミドは暴露表面付近に還元されたポリイミド領域を含み、次に、その後の金属メッキのための金属部位すなわちシードを提供するために金属イオン溶液に暴露することもできる。本発明の適用例として、以下参考のために示す。

【0065】この金属イオン溶液はポリイミドのレドックス部位と接触するパラジウム、白金、銀、金、銅、コバルトおよびニッケルのような所望の金属のカチオンを含むことができる。還元状態にあるレドックス部位はそれによって電子をカチオンへ移動させてカチオンをゼロ酸化状態の金属原子へ還元する。

【0066】金属の付着物は連続的（即ち導電性）であってもよいが、表面上かまたは好ましくは重合体表面内から重合体表面下の限定された深さまでの所に埋め込まれる非連続的付着物が好ましい。金属付着物が存在する所の重合体表面より下の深さは、重合体上への次の金属コーティングとの増強された接着を与えるように限定されることが重要である。埋め込まれた金属部位すなわちシードの所で開始される重合体内の次の金属メッキは、金属付着物と重合体の鎖との相互浸透を導き、機械的インターロックすなわち金属の“根”的形成によって接着を

増強し、表面のメタライゼーションを重合体に固定する。特に、付着物は好ましくは重合体表面下約2000オングストローム以内、好ましくは約800オングストローム以内、最も好ましくは約200オングストローム以内にすべきである。増強された接着を得るために最小の表面下深さは通常約30オングストロームである。

【0067】重合体還元の度合即ち還元されたレドックス部位の深さおよび還元された重合体層の浸透の深さは、重合体による溶媒吸収速度、温度、重合体中の対イオンの濃度および移動度、還元剤の濃度および還元電位、重合体の物理的表面および硬化条件、および重合体の還元剤溶液への暴露時間に依存する。

【0068】金属カチオンが重合体中へ移動する深さは溶液中のカチオンの濃度、重合体中のカチオンの移動度および拡散速度、重合体還元の度合および重合体が還元される深さ、重合体の溶液への暴露時間並びに還元されたレドックス部位とカチオンとの間の電子移動速度に依存する。前に還元されている金属によって媒介されるカチオン還元の速度はレドックス部位とカチオンとの間の移動と異なる可能性があり、もしより速ければ、前にデポジションされている金属原子または原子団に於ける金属の還元を触媒する。例えば、20%が還元形（ラジカルカチオン）である0.05Mベンジルの溶液へ4分間、2分間および30秒間暴露され、かつ次に濃度0.005MのPdCl<sub>2</sub>アセトニトリル溶液中に4分間浸漬されたカプトン（Kapton登録商標）膜はそれぞれ7,000オングストローム、4,000オングストローム、および700オングストロームの深さにPd金属付着物をもたらす。又、還元のため膜中への金属イオンの拡散を保証するために、膜の最上層を金属カチオン溶液へ暴露する前に、酸素または0.001M未満の濃度を有するテトラクロロ-1,4-ベンゾキノンのような酸化剤を含む溶液と5秒間接触させるようにして酸化することができることも発見された。

【0069】デポジションされる金属の量は還元された重合体表面上の過剰電荷の量に依存する。軽く還元された（還元浴中に<5分）表面は拡散した（不連続）金属付着物をもたらすが、より重く還元された表面（還元浴中に>5分）は連続した金属層をもたらす可能性がある。この連続金属層は次に、無電解メッキされたストライク層を必要とすることなく電気分解手段によってさらに金属をデポジションさせるために用いることができる。

【0070】最適なプロセスパラメーターは、一度本發明に気付いた当業によって容易に決定されることができる。本発明の実施は窒素、アルゴン、ネオン、ヘリウムまたは水素の雰囲気のような不活性雰囲気下で溶媒と共に用いるために便利な任意の温度において行うことができ、室温および窒素が好ましい。

【0071】さらに、シード金属をデポジションさせる

ために別法を用いることができる。この場合、重合体膜を重合体膜の膨潤と金属カチオンの同時吸収とをひき起こす溶媒中の金属カチオンの溶液と接触させる。次に、膨潤した膜を還元剤溶液へ暴露することによってシード金属カチオンを金属状態へ還元することができる。還元剤溶液と接触させる前にポリイミド膜の表面から塩を洗浄することが好ましい。この場合、金属デポジションの深さすなわち位置はカチオンの膜からの拡散速度に対する還元剤からの電子の膜中への相対的な拡散速度に依存する。これらの速度は反応体の濃度を調節することによって制御可能であり、従って良好な接着のための表面下の金属イオンの位置は容易に制御することができる。

【0072】金属カチオンは、電解質溶液中に存在しているかあるいは膜を還元した後に導入するかのいずれかによってデポジションさせることができる。溶液中の支持電解質の濃度は通常約1～約0.01M、好ましくは約0.2～約0.05Mである。又、拡散の深さを100オングストローム以内に制御するための金属カチオンの濃度は通常約0.010M未満、一般に約0.005～約0.001Mである。

【0073】金属は還元された重合体の表面領域に於いてのみデポジションするので、重合体膜上にレジストマスクまたは永久レジストを用いることによって選択的な表面活性化が容易に得られる。

【0074】マスクとして用いることができる物質としては、金属およびウエイコートSC (Waycoat SC) [J. P. ハント (J. P. Hunt)] またはKTFR [コダック (Kodak)] のようなフォトレジストが挙げられる。

【0075】事実、本発明の方法の1つの用途は有機膜上のスパッタリングまたは蒸着された金属層中のピンホール欠陥の修理に関する。かかる問題の1例は、ロール形態でのある種のポリイミドの製造中、ポリイミド表面上へスリップ剤(無機粒)を置いて“粘着”量を少なくすることによって処理および取扱いを容易にすることである。これらのスリップ剤は直径0.0254mm(1ミル)まで存在し得るが、スパッタリングされた金属付着物の不連続性のような、物質の次の処理に於ける問題をひき起こす可能性がある。ダスト、リント、オイル、グリースのような他の汚染物質はスパッタリングされた金属層中にポイドを作る可能性がある。

【0076】受容できる銅回路機構をポリイミドへ接着させるために、高価でかつ複雑な蒸着計画が用いられる。接着層として金属クロム層を用い、次いで銅を蒸着してより厚い金属デポジションさせるためのメッキ下地層を提供する。このスリップ剤の存在はスパッタリングまたは蒸着された金属層中のポイド、従って不連続なメッキ下地の原因となる。メッキ下地はある用途ではポリイミドのエッチングマスクとして働くので、金属層中のポイドはエッチングが所望でない領域のポリイミドを暴

露する。スパッタリングまたは蒸着された金属層中のポイドを金属化して連続した金属膜を形成させる方法が記載される。

【0077】本発明の方法によって、上述したように金属層を含む重合体を還元剤へ暴露するかまたは電子を供給して暴露された重合体だけを還元することによってポイドをメッキすることが可能である。この後で、還元された重合体をシード添加用の物質組成物へ暴露することによってピンホール内の重合体上へシードをデポジションさせる。シード添加された領域は無電解金属に対して活性であり、銅無電解メッキ浴のような無電解金属メッキ組成物と接触させてピンホール領域内に金属をデポジションさせ、基体上の既存の金属と共に連続金属層を形成させることができる。

【0078】本発明を用いて基体中の貫通孔および盲孔ならびに基板の主要な表面を処理することができる。事実、本発明を用いて1μm未満の直徑を有するバイアでも被覆することができる。又、直徑0.254mm(1ミル)までのバイアも本発明によってメッキされた。

【0079】又、所望ならば、バイアまたは貫通孔を選択的に金属化することができる。例えば、バイアまたは貫通孔のみを選択的に金属化するために、上記の方法では活性化されない物質すなわちレジストで誘電性基体を被覆する。レジストをパターン形成しつつ構造をエッチングすることにより、あるいはレジスト物質および誘電体を通してのレーザー照射によって貫通孔またはバイアが作られる可能性がある。従って、貫通孔内の領域だけがこの方法で還元され、シード添加されかつメッキされる。シード添加しないかあるいはシード添加工程後除去(リフトオフ)することができる適当なフォトレジストまたは他の物質を重合体表面上に有することによってバイアまたは貫通孔の選択的な金属化が得られる。もう1つの方法は、パターン形成されたレジストをシード添加工程から保護するために別のレジストで被覆することを含む。

【0080】選択的シード添加用マスクとして窒化珪素を用いることができる。ポリイミドを反応性イオンエッティング(RIE)へ暴露するとき、恐らく重合体表面が酸化されるため、重合体が本発明による有効なシード添加を受けないことも観察された。さらに、RIEへ暴露されたポリイミドは、例えば窒素中約3～10%の水素の気体環境中で約1.5～3.0分間処理することによって、再び本発明によるシード添加を受け易くすることができる。従って、RIEへ暴露したポリイミドを、次に上記気体環境中で処理されたかかるポリイミドの選択的シード添加用マスクとして、またはRIEにこれまでに暴露されていないポリイミドにより用いることができる。

【0081】さらに、本発明によれば、電気化学的に生成された還元剤または化学的還元剤、あるいはテトラキ

ス(ジメチルアミノ)エチレンを用いて重合体を還元するとき、金属デポジション前に別個のシード工程を用いる必要はない。無電解浴から金属を直接デポジションさせることができる。

【0082】還元された重合体部位は触媒として作用する。それによって還元された重合体部位から無電解浴中の金属カチオンへ電子が移動し、無電解金属メッキが開始される。その場で金属がデポジションし、無電解メッキ浴中に与えられる還元剤の酸化によって連続無電解メッキが可能になる。適当な金属としては、銅、ニッケル、金、パラジウム、コバルト、銀、白金、錫、またはこれらの混合物が挙げられる。好ましい金属は銅、ニッケルおよびパラジウムである。適当な銅無電解メッキ浴およびその適用方法は米国特許第3844799号および第4152467号に開示されており、これらの開示は、低シアン化物濃度を用いることまたはシアン化物を除外することが本発明の目的のためには好ましい以外、本明細中に参照文として含まれるものとする。

【0083】銅無電解メッキ浴は一般に水性組成物であって、第二銅イオン源、還元剤、第二銅イオンのための錯化剤、およびpH調節剤を含む。かかる無電解メッキ浴は通常シアン化物イオン源および界面活性剤をも含む。本発明によるPd金属でシード添加された表面を用いるときには、シアン化物はPdを錯化しかつ溶解するので、シアン化物を排除するかあるいは低濃度(すなわち1~4ppm)に制御しなければならない。

【0084】一般に用いられる第二銅イオン源は硫酸第二銅または用いられる錯化剤の第二銅塩である。

【0085】硫酸第二銅を用いるとき、硫酸第二銅は通常約3~約15g/l、より通常約8~約12g/lの量で用いられる。最も普通の還元剤はホルムアルデヒドであって、一般に約0.7~約7g/l、より通常約0.7~約2.2g/lの量で用いられる。

【0086】適当な錯化剤の例としては、ロッシェル塩、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム(モノー、ジー、トリーおよびテトラナトリウム)塩、ニトリロ四酢酸およびそのアルカリ塩、グルコン酸、グルコン酸塩、トリエタノールアミン、グルコノ-( $\gamma$ )ラクトン、およびN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸塩のような改質エチレンジアミン酢酸塩が挙げられる。さらに、多数の他の適当な第二銅錯化剤は米国特許第2996408号、第3075856号、第3075855号および第2938805号に提案されている。錯化剤の量は溶液中に存在する第二銅イオンの量に依存し、一般に約20~約50g/lまたは3~4倍モル過剰である。

【0087】メッキ浴も被覆表面の潤滑を助ける界面活性剤を含む。満足な界面活性剤は、例えば、ガフアック(GAFAC)RE-610の商品名で市販されている有機磷酸エステルである。一般に界面活性剤は約0.0

2~約0.03g/lの量で存在する。又、浴のpHは一般に、例えば、所望のpHを得るための所望な量で水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのような塩基性化合物を添加することによって調節される。pHは通常1.6~11.8である。

【0088】メッキ浴は一般に1.060~1.080の範囲内の比重を有する。浴の温度は通常70°C~80°C、より通常70~75°Cに保たれる。浴のO<sub>2</sub>含量は、酸素および不活性ガスを浴中へ注入することにより一般に約2~約4ppm、より通常約2.5~約3.5ppmに保たれる。全体的な流速は浴3785l(100ガロン)につき通常約1~約20SCFMである。

【0089】さらに、上記の方法で得られる還元状態の重合体、特にポリイミドは還元された重合体物質を中性有機溶媒中へ溶解することによって容易にかつ選択的にエッティングされる。

【0090】部分的ないし完全にイミド化または硬化されたポリイミドの溶解すなわちエッティングは電極表面に於ける直接の電気化学的還元または重合体膜と接触する電解質溶液中の還元剤を用いる化学的還元のいずれかによるポリイミドの還元に基づく。又、重合体物質をTKEと接触させることによって電子を与えることによって処理することもできる。水酸化物またはヒドラジンを含む湿式エッティング法とは異なり、本発明の方法はポリイミドの可逆的電子移動を受ける能力を利用する。

【0091】導電性基材上へ注型、積層またはデポジションされたポリイミド膜はポリイミド改質電極として作用し、電解質溶液中で電気化学的に還元される。

【0092】ポリイミド膜(自己支持性のまたは基材上に存在する膜)の好ましいエッティング方法は化学的還元による。この方法はポリイミドの可逆的レドックス挙動を利用して上記のポリイミド膜還元について説明したように還元されたビスイミドを生成させる。化学的還元では、電子を"直接"供給するための電極または外部回路は無い。事実、溶解された電解質内の還元性種または剤が電子源である。還元剤としての基本的な要件は、電子移動を熱力学的に起こさせるために充分にマイナスの還元すなわち還元電位を有することである。電子交換の動力学が抑制的でないことも重要である。化学的エッティング方法は、還元性溶液と接触するビスイミド基が電子移動をうけて重合体の可溶化をひき起こすので、完全な膜の電気的活性を必要とせず、電気化学的エッティングより有利である。

【0093】重合体の溶解度は溶媒、支持電解質イオン、温度、溶液の質量移動度、および重合体の還元状態に依存する。一般に、重合体のより還元された形はより大きい溶解度を有し、例えば、カプトン(Kapton登録商標)膜では、ジアニオン(2電子還元)形がラジカルアニオン(1電子還元)形より可溶性である。溶解

機構は、溶媒和および対イオン吸収の増加による還元状態に於ける重合体の鎖間の反発の増加に主として帰せられる。

【0094】ポリイミドは還元形で溶媒中へ溶解する。得られた溶液のUV-VIS分析は溶存種が還元状態で存在することを示す。還元されたポリイミドを溶解するための最も有効な溶媒は、アミド（N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド）、オキシド（N,N-ジメチルスルホキシド）、環式エステル（プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン）およびニトリル（アセトニトリル）を含む非プロトン性極性溶媒である。エッチ溶液は上述の型の支持電解質塩をも含む。ポリイミドの型彫りまたは2次元的パターン形成は、ポリイミド還元の前にポリイミド上にウェイコート（Waycoat）SCまたはKTR（あるいは他のイオンパリヤーマスク）のようなフォトレジストを用いることによって達成される。

【0095】本発明のエッティング方法は、完全に硬化またはイミド化されたポリイミド、例えばウピレックス（Upilex登録商標）ポリイミドのようなエッティングしにくいポリイミドのエッティングに使用することができるので特に有利である。

【0096】本発明によるパターン形成エッティングは、エッティングが物質中へ奥深く進行するときエッティング領域の側壁が内側に先細になる異方性エッティングをもたらす。

【0097】さらに、本発明によれば、選択的エッティング用のマスクとしてフォトレジストを用いるとエッティング剤によるマスクのアンダーカットが幾らか起こることが発見された。しかし、本発明の幾つかの好ましい面によれば、このアンダーカットは導電性金属をエッティングマスクとして用いることによって、完全になくならないとしても少なくとも顕著に減少されることが発見された。金属マスクの使用はエッティングが基板中を下方へ進行するとき側壁が内側へ先細になる異方性エッティングをもたらす。

【0098】本発明による選択的エッティングによって達成される異方性型彫りのため、貫通孔はV形形状を有し、Vの頂部は開いている。事実、2個以上の基板のサンドイッチを両面からエッティングして各表面から互いに他に向かって収束し、各Vの頂部がある程度開いているV形プロフィルをもたらすことができる。V形先細貫通孔は増強されたメッキに導くことができるので望ましい。

【0099】さらに、エッティングに関しては、他の湿式エッティングで経験されるような残りの重合体の膨潤が無い。

【0100】エッティングのもう1つの面は異なるポリイミドのような異なる重合体は異なる還元電位を有することがあり得ることである。このため、1つの型の重合体

では電子移動を起こさせるのに充分マイナスの還元電位をもって還元剤を利用することができるが、この還元剤は別の重合体を還元するには充分マイナスでない。事実、同じ重合体でも、硬化レベルが異なると異なる溶解速度を有する可能性がある。言い換えると、硬化レベルの異なる同じ重合体をエッチストップとして用いることができる。

【0101】以下、本発明をさらに説明するために実施例を示すがこれらは本発明を限定するためのものではない。

#### 【0102】実施例 1~4

0.05Mベンジルおよび0.1Mテトラフルオロ硼酸テトラブチルアンモニウム（TBAFB）のアセトニトリル（ACN）溶液を白金網電極で約15mAの定電流で還元する。測定された電圧はAg/0.1M AgNO<sub>3</sub>参照電極に対して-1.46Vである。ベンジルの還元は、約14%がベンジルラジカルアニオンへ転化された後に停止される。還元中はベンジルのラジカルアニオンの特性的な青色が観察される。

【0103】大きさが50.8mm×101.6mm(2in×4in)で厚さが0.127mm(5ミル)のカプトン（Kapton）(PMDA-ODA)ポリイミド膜をベンジル還元剤溶液へ15秒、30秒、2分および4分間暴露してカプトン（Kapton登録商標）表面をラジカルアニオン形へ還元する。この膜をアセトニトリルですすぎ洗いして基板表面から残留物を除去する。次に、この膜を、約0.05M PdCl<sub>2</sub>を含むN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液に1分間浸漬して、Pd金属のデポジションおよび還元されたポリイミド表面の中性形への酸化を起こさせる。Pdデポジション後、表面は導電性でない。

【0104】水中に15g/1のCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、62g/1のKNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O、22g/1のNaOH、20ppmのガファック(Gafac)、および7.5ml/1の37%HCHOを用いて無電解銅メッキ溶液を作製する。室温において、この無電解銅溶液にPdでシード添加したカプトン（Kapton登録商標）試料を3分間浸漬する。カプトン（Kapton登録商標）表面上に導電性で高度に反射性の均一な銅膜が形成される。メッキされた表面のラザフォード後方散乱分析は、Pdが4分間還元膜では約7000オングストローム、2分間還元膜では約4000オングストローム、30秒間還元膜では約1200オングストローム、15秒間還元膜では約700オングストロームの深さの所に存在することを示す。

#### 【0105】実施例 5

アセトニトリル中に0.05Mのベンジルおよび0.1Mのテトラフルオロ硼酸テトラエチルアンモニウム（TEAFB）を含む溶液を37.5mAの定電流で還元する。約20%のベンジルがラジカルアニオン形へ転化さ

れた後に還元を停止する。

【0106】厚さ0.0508mm(2ミル)のカプトン(Kapton)膜をこのベンジル還元剤溶液中に5および15秒間浸漬した後、アセトニトリルですすぎ洗いし、0.002MのPdCl<sub>2</sub>を含むアセトニトリル中に30秒間浸漬する。これらのPdでシード添加された試料を実施例1記載の型の無電解銅溶液中に2.5分間保持する。この処理によって、高度に反射性の銅膜がカプトン(Kapton登録商標)表面上にデポジションされる。

【0107】これらの銅被覆カプトン(Kapton登録商標)膜を次に真空下で90℃において1時間加熱する。ラミナー(Laminar)UF[ダイナケム(Dynachem)]ドライフィルムフォトレジスト[厚さ0.0381mm(1.5ミル)]を両面に積層する。ラインピールパターンをマスクを通して露光し、フォトレジストを炭酸水素ナトリウム溶液で現像する。このフォトレジストでパターン形成された基体を、水中に60g/1のCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oおよび30m1/1の濃硫酸を含む溶液を用いて15mA/cm<sup>2</sup>の速度で電解的に銅メッキして銅の厚さを約17μmに増加させる。8%KOH水溶液を用いてフォトレジストをストリッピングし、希FeCl<sub>3</sub>水溶液を用いてピールライン間の無電解銅ストライク層を除去する。幅0.762mm(30ミル)の銅ラインを用いる剥離試験(90°)は、銅とカプトン(Kapton登録商標)基体との間の接着が約37~52g/mmで、平均42g/mmであり、ポリイミド内で凝集破損が起こることを示す。

【0108】ラザフォード後方散乱分析は、Pd金属シードがカプトン(Kapton登録商標)膜中へ800オングストロームの深さまで拡散付着物として存在し、5秒間還元膜では拡散領域内のPd金属密度は3.7×10<sup>20</sup>原子/cm<sup>3</sup>であり、15秒間還元膜では1.2×10<sup>20</sup>原子/cm<sup>3</sup>である。

#### 【0109】実施例 6

N,N-ジメチルアセトアミド中10.7%のポリアミック酸溶液を1200および2000rpmでステンレス鋼およびシリコン基体上にスピンドル塗りすることによってポリイミド(PMDA-ODA)膜を調整する。この膜を次に85℃に10分間加熱する。このポリイミドを150℃、250℃および400℃に加熱し、各温度において60分間保って完全イミド化膜を得る。この膜の厚さは8.1μm(2000rpm)および12.9μm(1200rpm)である。

【0110】DMF中に0.04Mのベンゾフェノンおよび0.1MのTBAFBを含む溶液を約28%のベンゾフェノンがベンゾフェノンラジカルアニオンへ転化されるまで、70mAの定電流で還元する。PMDA-O DA熱イミド化試料をベンゾフェノン還元浴へ30秒、60秒、2分および5分間暴露し、次にDMFですすぎ洗いし、0.05M PdCl<sub>2</sub>/DMF溶液中に浸漬する。上記のようにPdでシード添加されかつ実施例1記載の型の無電解銅メッキ溶液へ暴露されたすべての試料は高度に反射性の銅付着物が得られることを示す。

#### 【0111】実施例 7

ナショナル・スター・アンド・ケミカル・カンパニーから市販されている3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリドから誘導されたテルミド(Termid)630登録商標ポリイミド膜を、5%N,N-ジメチルアセトアミド溶液をシリコン基板上へスピンドル塗りすることによって調製する。この膜を200℃において1時間加熱することによって硬化させ、3.9μmの最終厚さを得る。このテルミド(Termid登録商標)ポリイミドフィルムを実施例1記載のベンジル還元溶液へ60秒間暴露した後アセトニトリルですすぎ洗いする。次に、これらの膜をACN中に0.001M PdCl<sub>2</sub>を含む溶液中に60秒間浸漬する。このPdでシード添加された膜を実施例1記載の無電解銅メッキ溶液へ2分間暴露してテルミド(Termid登録商標)ポリイミド表面上に光沢ある銅付着物を得る。

#### 【0112】実施例 8

DMF中に0.05Mアントラセンおよび0.1MのTBAFBを含む溶液を定電流条件下50mAの速度で、約10%のアントラセンが還元されるまで還元する。大きさが7.6.2mm×10.1.6mm(3in×4in)で厚さが0.0508mm(2ミル)のウピレックス(Uplex登録商標)ポリイミド膜をアントラセン還元溶液中へ2分間浸漬して膜を表面還元のため暗青緑色になるようにさせる。この還元された膜をACNを用いてすぎ洗いし、次にアセトニトリル中に0.002MのPdCl<sub>2</sub>を含む溶液へ60秒間暴露する。このPdでシード添加された膜をアセトニトリルですすぎ洗いし、乾燥し、次いで実施例1記載の型の無電解銅メッキ溶液中に保持する。この処理の結果、表面上に均一で高度に反射性の銅付着物が得られる。

#### 【0113】実施例 9

プロピレンカーボネート中に0.05Mベンジルおよび0.1M臭化テトラエチルアンモニウムを含む溶液を40mAで12%のベンジルが還元されるまで還元する。

【0114】上で調製した溶液中に30秒間浸漬した後、アセトニトリルですすぎ洗いしたカプトン(Kapton登録商標)ポリイミド[0.0508mm(2ミル)]を0.001M PdCl<sub>2</sub>/ACN溶液へ暴露する。このPdでシード添加されたカプトン(Kapton登録商標)は実施例1記載の浴からの無電解銅メッキに対して活性である。

#### 【0115】実施例 10

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に0.05Mベンジルおよび0.1MのTBAFBを含む溶液を40

mAの定電流で約12%のベンジルが還元されるまで還元する。

【0116】上で調製された溶液中に30秒間浸漬した後、アセトニトリルですすぎ洗いしたカプトン(Kapton登録商標)ポリイミド[0.0508mm(2ミル)]を0.001M PdCl<sub>2</sub>/ACN溶液へ暴露する。このPdでシード添加されたカプトン(Kapton登録商標)は実施例1記載の型の浴からの無電解Cuメッキに対して活性である。

#### 【0117】実施例 11

カプトン(Kapton登録商標)を用いる実施例1、2、6および7、熱イミド化されたPMDA-ODAを用いる実施例3、テルミド(Theermid)630登録商標を用いる実施例4およびウピレックス(Upilex登録商標)を用いる実施例5でパラジウムでシード添加されたポリイミド膜を調製する。

【0118】30g/1のNiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、22g/1のクエン酸ナトリウム、50g/1のNH<sub>4</sub>C1、10g/1の次亜硝酸ナトリウムを用いて無電解ニッケルメッキ溶液を作製し、濃NH<sub>4</sub>OHを用いてpH8.5に調節し、85℃に保つ。上記のPdで触媒処理されたポリイミドを無電解ニッケルメッキ溶液へ2分間暴露し、高度に反射性で、導電性のニッケル付着物を得る。

#### 【0119】実施例 12

ウェイコート(Waycoat)SC液体フォトレジストを0.0508mm(2ミル)のカプトン(Kapton登録商標)膜上に引き伸ばす。このレジストで被覆されたカプトン(Kapton登録商標)をVLSIパッケージングパターンを有するマスクを通して露光する。レジストを現像して0.1016mm(4ミル)のセンター上に0.0508mm(2ミル)の線を有するレジストパターンを後に残す。この基体を実施例2記載のように処理してレジストで被覆されていないカプトン(Kapton登録商標)領域上へPdシード金属をデポジションさせる。このPdでシード添加された基体を実施例1のような無電解銅メッキ溶液または実施例8のような無電解Niメッキ溶液へ暴露して、レジストで被覆されていないカプトン(Kapton登録商標)表面上に均一な導電性金属付着物を与える。レジスト上には無電解デポジションは起らなかった。

#### 【0120】実施例 13

DMF中に0.05MのPdCl<sub>2</sub>および0.1MのTBAFBを含む溶液を調製する。上記溶液中に0.0508mm(2ミル)のカプトン(Kapton登録商標)膜を3分間浸漬する。次に膜をアセトニトリルですすぎ洗いする。次に膜を実施例2記載のようなベンジル還元浴中に15秒間浸漬する。膜をACNですすぎ洗いした後、実施例1記載の型の無電解Cuメッキ浴溶液へ暴露してカプトン(Kapton登録商標)上に光沢ある銅付着物を与える。

#### 【0121】実施例 14

ステンレス鋼および導電性SnO<sub>2</sub>ガラス上へ10.7%のポリアミック酸のN,N-ジメチルアセトアミド溶液を1200rpmおよび2000rpmでスピンドルによりすることによってPMDA-ODAポリイミド膜を調製する。

【0122】この被覆された基体をNMPで飽和された雰囲気へ51℃において1.5時間暴露することによってポリイミドをイミド化した後、無水ピリジンと無水酢酸との等容混合物中に25℃において2時間浸漬する。この膜を次にメタノールですすぎ洗いし、90℃において真空下で1時間乾燥させる。ポリイミド膜の最終的厚さは9.6μm(2000rpm)および13.5μm(1200rpm)である。これらの被覆された基板を、ポリイミドがその上にデポジションされる導電性層と電気的に接触させることによってポリイミド改質電極にする。エポキシを用いてこの構造物を被覆し、ポリイミド表面のみを暴露させておく。

【0123】DMF中に0.1M TBAFBを含む溶液にPMDA-ODA改質(作動)電極を浸漬し、開回路で15分間保持する。次に、飽和カロメル電極(SC-E)に対して-1.0Vの電圧を作動電極へ10分間印加し、次にTBAFB、DMF中のPdCl<sub>2</sub>を加えて0.8mMのPdCl<sub>2</sub>作動溶液を得、電極電位を-1.0Vに20分間保つ。次に電極をセルから取り出し、空気中で酸化させる。この試料を実施例1記載のような無電解銅メッキ溶液中に2分間浸漬後、ポリイミド表面上に光沢ある銅付着物が生成される。

#### 【0124】実施例 15

DMF中に0.05Mのアントラセンおよび0.1MのTBAFBを含む溶液をPt金網電極(90cm<sup>2</sup>)を用いて、20mAの定電流で還元する。25%のアントラセンがラジカルアニオン形へ転化された後、電解を停止する。この溶液中に浸漬されたカプトン(Kapton)は約1μm/分の速度でエッチングされた。

#### 【0125】実施例 16

DMF中0.05Mのベンゾフェノンおよび0.1MのTBAFBの溶液を電気化学的セル中でPt金網電極を用いて20mAの定電流で還元した。ベンゾフェノンのラジカルアニオンへの転化量が5%、10%、20%および40%になったとき、電解を停止し、溶液中にカプトン(Kapton登録商標)膜[0.127mm(5ミル)厚]を15分間浸漬する。次に膜を取り出し、DMFですすぎ洗いした後、乾燥し、最終的に厚さを測定する。5%、10%、20%および40%還元されたベンゾフェノン溶液についてのカプトン(Kapton登録商標)のエッチング速度は、それぞれ0.66、0.91、1.0および1.5μm/分である。

#### 【0126】実施例 17

DMF中に0.0125Mベンゾフェノンと0.1Mの

TBAFBとを含む溶液を実施例16記載の方法と同様な方法で約10%のベンゾフェノンがアニオン形へ転化されるまで還元する。この溶液へ暴露されるとき、カプトン(Kapton登録商標)ポリイミドは0.2μm/分の速度でエッティングする。

#### 【0127】実施例 18

ACN中に0.05Mのベンジルと0.1MのTBAFBとを含む溶液を電気化学的セル中でPt金網電極を用いて、50mAの定電流で、約10%のベンジルがラジカルアニオンへ転化されるまで還元する。この還元浴中に0.0508mm(2ミル)厚カプトン(Kapton登録商標)膜を15分間浸漬してポリイミドをラジカルアニオン形へ還元する。還元された膜を次にDMF中に0.1MのTBAFBを含む溶液中に浸漬し、かくしてポリイミドの緑色ラジカルアニオン形を溶解させる。UV-VIS分析によってポリイミドがDMF溶液中に溶解することを確認した。

#### 【0128】実施例 19

実施例18記載の実験を繰返す。但し、DMFの代わりにNMPを用いる。還元されたカプトン(Kapton登録商標)膜のNMP溶液中への実施例18と同様な溶解が起こる。

#### 【0129】実施例 20

実施例14のようにステンレス鋼電極上にPMDA-OEDAポリイミド膜を調製する。このポリイミド改質電極を0.1MのTBAFBのDMF溶液を含む電気化学的セル中でカソードとして用いる。このカソードをSCEに対して-1.8Vの定電圧に保つ。ポリイミド膜は最初緑色に変わり、次に濃紫色になる。この定電圧様式で10分後、可溶性紫色生成物が電極表面から流出し、30分後、膜は完全に溶解する。溶解されたポリイミド溶液のPt作動電極を用いるサイクリックボルタメトリーはピロメリト酸ジアヒドリド(PMDA)部分のラジカルアニオンおよびジアニオン状態への還元に対応する2つの可逆的レドックス反応を示す。

#### 【0130】実施例 21

DMFの代わりにアセトニトリルを溶媒として用いて実施例20を繰返す。

【0131】以上、本発明を詳細に説明したが、本発明および適用例はさらに次の実施態様によってこれを要約して示すことができる。

【0132】1) 可逆的方法で電子を輸送することができる有機重合体物質の少なくとも1つの表面をコンディショニングする方法において、該重合体物質のレドックス部位へ電子を供給し、次に該有機重合体に浸透してレドックス部位と接触する金属カチオンを含む溶液と該有機重合体物質を接触させ、それによって該レドックス部位からエネルギー的に電子を受け取るようになっているカチオンへ電子を移動させ、それによってカチオンをゼロ酸化状態の金属へ還元させ、そして次にゼロ酸化状

態の金属上に無電解浴から金属をデポジションさせることを含む、上記のコンディショニング方法。

【0133】2) 該有機重合体物質の少なくとも1つの表面を、該有機重合体物質中の該レドックス部位へ電子をエネルギー的に移動させるようになっている化学的還元剤を含む溶液と、化学的還元剤が重合体物質に残留することなく接触されることによって該電子を該有機重合体物質へ供給する前項1に記載の方法。

【0134】3) 該重合体物質がポリイミドであり、それによって該ポリイミドが熱的および化学的脱水硬化を含む、イミド環の環化が得られる任意の方法で硬化される前項1に記載の方法。

【0135】4) 該重合体物質がピロメリト酸ジアンヒドリド、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアンヒドリド、ナフタレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、ペリレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ビスフタル酸アンヒドリド、およびビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルフィドジアンヒドリドの群から選ばれるジアンヒドリドから誘導される自己支持性フィルムまたは支持されたフィルムである前項3記載の方法。

【0136】5) 該ポリイミド物質の厚さが約100オングストローム～0.127mm(5ミル)である前項3記載の方法。

【0137】6) 該化学的還元剤が中性有機化合物であり、該中性有機化合物の全部または一部分が支持電解質塩を含む中性溶媒中で電気化学的に還元されている前項2記載の方法。

【0138】7) 該中性有機化合物が不飽和芳香族炭化水素、芳香族カルボニル化合物、イミド、ジイミド、カルボジイミド、アンヒドリド、キノン、第四級芳香族窒素化合物、芳香族複素環式窒素化合物、アゾメチン、インモニウム塩、アゾ化合物、アミンオキシド、ニトロおよびニトロソ化合物および有機金属化合物の群から選ばれる少なくとも1種である前項6記載の方法。

【0139】8) 該還元剤がベンゾインジアニオン、ベンジルアニオン、アントラセンアニオン、ジベンゾイルメタン基アニオン、ベンゾフェノンアニオン、アントラキノンアニオン、9-フルオレン、N-n-ブチルフルライミドアニオン、N,N'-ジ-n-ブチル-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジイミドアニオン、N,N'-ジ-n-ブチルピロメリト酸ジイミドアニオン、アクリジニアニオン、および1-アザフルオランテンアニオンの群から選ばれる前項2記載の方法。

【0140】9) 該支持電解質塩がテトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、アルカリ金属、混合アルキルアリールアンモニウム、混合アルキ

ルーアリールホスホニウム、またはキレート化金属の群の少なくとも1員であるカチオンを含みかつ該支持電解質塩アニオンがテトラフルオロ硼酸塩、ヘキサフルオロ磷酸塩、過塩素酸塩、ハロゲン化物、アリールスルホン酸塩、および芳香族有機化合物の群から選ばれる少なくとも1員である前項6記載の方法。

【0141】10) 該支持電解質塩がテトラフルオロ硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロ硼酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロ磷酸テトラブチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロ硼酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロ硼酸ベンジルトリブチルアンモニウム、およびナトリウムナフタレンの群から選ばれる少なくとも1員を含む前項6記載の方法。

【0142】11) 該中性溶媒がニトリル、ニトロ化合物、アミド、環式アミド、アミン、エステル、環式エステル、エーテル、カーボネート、オキシド、およびスルホ化合物の群から選ばれる少なくとも1員である前項6記載の方法。

【0143】12) 該金属の該カチオンがパラジウム、白金、ルテニウム、銀、金、銅、ニッケル、コバルトおよび錫の群から選ばれる前項1記載の方法。

【0144】13) 該金属が該重合体物質の表面下2000オングストローム以内の深さにある前項1記載の方法。

【0145】14) 該金属が該重合体物質の表面下800オングストローム以内の深さにある前項1記載の方法。

【0146】15) 該金属が該重合体物質の表面下200オングストローム以内の深さにある前項1記載の方法。

【0147】16) 該有機重合体物質表面をマスクとして作用するためのフォトレジスト、金属または電気的非活性コーティングでパターン化しつつそれによって有機重合体表面の特定領域を該還元剤に暴露しつつそれによって暴露領域においてのみゼロ原子価金属をデポジションさせる前項2記載の方法。

【0148】17) 該フォトレジストまたは該金属マスクを溶解によって除去し、かつ重合体表面上に残留する2次元金属パターンを残す前項16記載の方法。

【0149】18) 該電子が電気化学的に供給される前項1記載の方法。

【0150】19) 該重合体物質がポリイミドでありかつ該電子が支持電解質塩を含む中性溶媒を用いる電気化学的回路中で該ポリイミドと接触しているカソードによって電気化学的に供給される前項1記載の方法。

【0151】20) 該ポリイミドの電気化学的還元が電流供給の制御または印加電圧の制御のいずれかによつて行われる前項19記載の方法。

【0152】21) 該ポリイミド物質がピロメリト酸

ジアンヒドリド、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアンヒドリド、ナフタレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、ペリレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、4, 4'-(ヘキサフルオロイソブロピリデン)-ビスフタル酸アンヒドリド、およびビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィドジアンヒドリドの群から選ばれるジアンヒドリドから誘導される前項19記載の方法。

【0153】22) 該支持電解質塩がテトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、アルカリ金属、混合アルキルアリールアンモニウム、混合アルキルアリールホスホニウム、またはキレート化金属の群の少なくとも1員のカチオンを含み、かつ該支持電解質塩アニオンがテトラフルオロ硼酸塩、ヘキサフルオロ磷酸塩、過塩素酸塩、ハロゲン化物、アリールスルホン酸塩、または芳香族有機化合物の群の少なくとも1員から選ばれる前項19記載の方法。

【0154】23) 該支持電解質塩がテトラフルオロ硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロ硼酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロ磷酸テトラブチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロ硼酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロ硼酸ベンジルトリブチルアンモニウムの群から選ばれる少なくとも1員である前項19記載の方法。

【0155】24) 該金属の該カチオンがパラジウム、白金、ルテニウム、銀、金、銅、ニッケル、コバルトおよび錫の群から選ばれる前項19記載の方法。

【0156】25) 該金属が該重合体物質の表面下2000オングストローム以内の深さにある前項24記載の方法。

【0157】26) 該金属が該重合体物質の表面下800オングストローム以内の深さにある前項24記載の方法。

【0158】27) 該金属が該重合体物質の表面下200オングストローム以内の深さにある前項24記載の方法。

【0159】28) 該有機重合体物質表面をマスクとして作用するためのフォトレジストまたは金属でパターン化しつつそれによって有機重合体表面の特定領域を該カチオンを含む該電解質に暴露しつつそれによって暴露領域においてのみゼロ原子価金属をデポジションさせる前項18記載の方法。

【0160】29) 該フォトレジストまたは該金属マスクを溶解によって除去し、かつ重合体表面上に残留する2次元金属パターンを残す前項28記載の方法。

【0161】30) 可逆的方法で電子およびイオンを受容および供与することができる有機重合体物質のエッチング方法において、該重合体物質のレドックス部位へ電子を供給しそして次に該重合体物質を中性溶媒で溶解

することを含む上記エッティング方法。

【0162】31) 該有機重合体物質の少なくとも1つの表面を、該有機重合体物質中の該レドックス部位へエネルギー的に電子を移動させるようになっている化学的還元剤を含む溶液と、化学的還元剤が重合体物質に残留することなく接触させることによって該電子を該有機重合体物質へ供給する前項30記載の方法。

【0163】32) 該化学的還元剤が中性有機化合物であり、かつ該中性有機化合物の全部または一部分が支持電解質塩を含む中性溶媒中で電気化学的に還元されている前項31記載の方法。

【0164】33) 該重合体物質がポリイミドであり、かつ該ポリイミドが熱的および化学的脱水硬化を含む、イミド環化が得られる任意の方法で硬化される前項31記載の方法。

【0165】34) 該ポリイミド物質がピロメルト酸ジアンヒドリド、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアンヒドリド、ナフタレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、ペリレンテトラカルボン酸ジアンヒドリド、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)-ビスースタル酸アンヒドリド、およびビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルフィドジアンヒドリドの群から選ばれるジアンヒドリドから誘導された自己支持性または支持されたフィルムである前項33記載の方法。

【0166】35) 該ポリイミド物質の厚さが約100オングストローム～0.127mm(5ミル)である前項33記載の方法。

【0167】36) 該中性有機化合物が不飽和芳香族炭化水素、芳香族カルボニル化合物、イミド、ジイミド、カルボジイミド、アンヒドリド、キノン、第四級芳香族窒素化合物、芳香族複素環式窒素化合物、アゾメチソ、インモニウム塩、アゾ化合物、アミンオキシド、ニトロおよびニトロソ化合物および有機金属化合物の群から選ばれる少なくとも1種である前項31記載の方法。

【0168】37) 該還元剤がベンゾインジアニオン、ベンジルアニオン、アントラセンアニオン、ジベンゾイルメタンラジカルアニオン、ベンゾフェノンアニオン、アントラキノンアニオン、9-フルオレノン、N-n-ブチルフタルイミドアニオン、N, N'-ジ-*n*-ブチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジイミドアニオン、N, N'-ジ-*n*-ブチルピロメリト酸ジイミドアニオン、アクリジンアニオンおよび1-アザフルオランテニアニオンの群から選ばれる前項32記載の方法。

【0169】38) 支持電解質塩がテトラアルキルアンモニウム、テトラアルキルホスホニウム、アルカリ金属、混合アルキル-アリールアンモニウム、混合アルキル-アリールホスホニウム、またはキレート化金属の群

の少なくとも1員から選ばれるカチオンを含みかつ該支持電解質アニオンがテトラフルオロ硼酸塩、ヘキサフルオロ磷酸塩、過塩素酸塩、ハロゲン化物、アリールスルホン酸塩、および芳香族有機化合物の群の少なくとも1員から選ばれる前項32記載の方法。

【0170】39) 該支持電解質がテトラフルオロ硼酸テトラブチルアンモニウム、テトラフルオロ硼酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサフルオロ磷酸テトラブチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロ硼酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロ硼酸ベンジルトリブチルアンモニウムおよびナトリウムナフタレニドの群の少なくとも1員を含む前項32記載の方法。

【0171】40) 該中性溶媒がニトリル、ニトロ化合物、アミド、環式アミド、アミン、エステル、環式エステル、エーテル、カーボネート、オキシドおよびスルホ化合物の群の少なくとも1員から選ばれる前項32記載の方法。

【0172】41) 該中性溶媒がアセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトンおよびスルホランの群の少なくとも1員から選ばれる前項32記載の方法。

【0173】42) 有機重合体表面をマスクとして作用するためのフォトレジストまたは金属でパターン化し、それによって有機重合体表面の特定領域を該還元剤に暴露し、それによって暴露領域内の重合体材料を溶解する前項31記載の方法。

【0174】43) 該フォトレジストまたは該金属マスクを溶解によって除去し、かつ2次元重合体パターンを残す前項42記載の方法。

【0175】44) 該電子が電気化学的に供給される前項30記載の方法。

【0176】45) 該重合体物質がポリイミドでありかつ該電子が支持電解質塩を含む中性溶媒を用いる電気化学的回路中のカソードによって電気化学的に供給される前項30記載の方法。

【0177】46) 該ポリイミドの電気化学的還元が電流供給の制御または印加電圧の制御のいずれかによつて行われる前項45記載の方法。

【0178】47) 可逆的方法で電子を輸送することができる有機重合体物質の少なくとも1つの表面のコンディショニング方法において該有機重合体物質をテトラキス(ジメチルアミノ)エチレンと接触させてそれによつて該重合体物質のレドックス部位をラジカルアニオン形へ還元しつつ該テトラキス(ジメチルアミノ)エチレ

ンをカチオン形へ酸化することを含む上記のコンディショニング方法。

【0179】48) 該有機重合体物質がポリイミドである前項47記載の方法。

【0180】49) 該有機重合体物質が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアンヒドリドヒジアミンとからの硬化されたポリイミドである前項30記載の方法。

【0181】50) 該有機重合体物質がポリエステルである前項1記載の方法。

【0182】51) 該ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである前項50記載の方法。

【0183】52) 可逆的方法に於ける該電子供給の前に、該重合体物質上に金属を被覆してピンホールおよび暴露された有機重合体物質をもたらすことをも含む前項1記載の方法。

【0184】53) 該有機重合体物質が貫通孔および(または) ブラインドバイア構造を含む前項1記載の方法。

【0185】54) 該貫通孔の側壁に於ける重合体物質のみがそのレドックス部位へ供給された電子を有する前項53記載の方法。

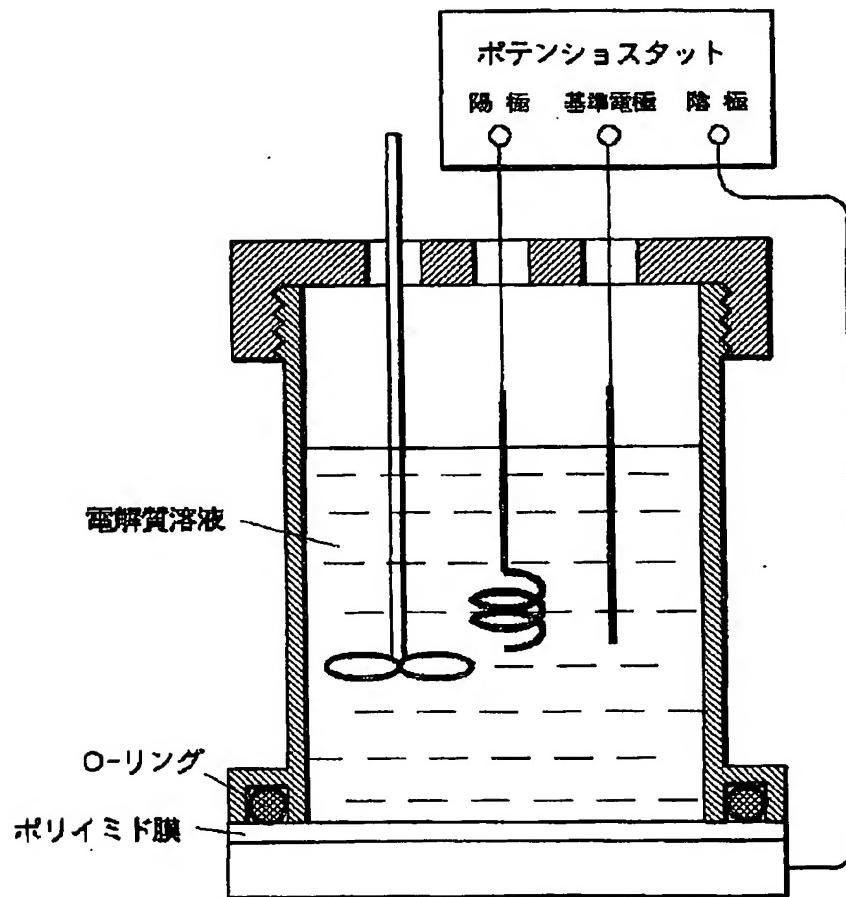
【0186】55) 可逆的方法で電子を輸送することができる有機重合体物質の2つの表面を一緒に結合させる方法において、両方の表面の重合体物質のレドックス部位へ電子を供給してその中に還元された領域が相互浸透して中間相(interphase)を生成させ、そして次に還元された中間相領域を酸化しそれによって2つの表面と一緒に結合させることを含む上記の方法。

【0187】56) 無電解メッキ浴からのゼロ酸化金属のデポジションのためおよびゼロ酸化金属上への金属のそれ以上のデポジションのために無電解メッキ浴によって該カチオンが供給される前項1記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機重合体に電子を供給するための装置を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 スティーブン・レスリー・ブックウォール  
ター  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ウォッピン  
ガーズフォールズ、カデイレイン 9

(72) 発明者 ウィリアム・アーサー・ドンソン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州エンディコ  
ット、ウォーレストリート 819

(72) 発明者 ジョン・ジョセフ・グレニング  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ベスタイル、  
フロントストリート 153

(72) 発明者 マーティン・ジョゼフ・ゴールドバーグ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州マホパッ  
ク、タマラックロード 5

(72) 発明者 クアト・ルードルフ・グリープ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ビーコン、  
バンニデック 24

(72) 発明者 カロライン・アン・コバック  
アメリカ合衆国コネチカット州リッジフィ  
ールド、ブルーリッジロード 20

(72) 発明者 リンダ・カロリン・マシュー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ピークスキ  
ル、ビラドライブ 60

(72) 発明者 ウォールター・ポール・パウロウスキー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州エンディコ  
ット、スマスフィールドドライブ 128

(72) 発明者 マーク・ジェフリー・シヤット  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ベスタイル、  
グレンウッドロード 2228

(72) 発明者 マイクル・ロイ・ショイアーマン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州カトナー、  
バリーポンドロード、アール・デイ  
4、ボックス 433

(72) 発明者 スティーブン・リーオウ・テイスティル  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ベスタイル、  
ゲイツロード 409